

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-221671  
 (43)Date of publication of application : 08.08.2003

(51)Int.Cl. C23C 16/02  
 C23C 16/08  
 C23C 16/34

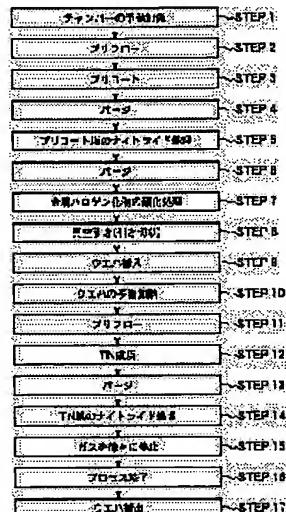
(21)Application number : 2002-020900 (71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD  
 (22)Date of filing : 30.01.2002 (72)Inventor : MURAKAMI MASASHI  
 YOKOI HIROAKI

## (54) GAS TREATMENT METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a gas treatment method capable of reducing a metal contamination.

**SOLUTION:** This gas treatment method comprises a step of precoating a metallic film (STEP 3) on the surface of an inner wall of a chamber for accommodating a substrate to be treated and of a member in the chamber, while feeding a halogen-containing gas into the chamber, in the absent state of the substrate, a subsequent step of oxidizing the metal halide (STEP 7) present in the chamber, with an oxygen-containing gas introduced into the chamber, and a subsequent step of forming a thin film (STEP 12) on the substrate while feeding the halogen-containing gas, after carrying the substrate into the chamber.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-221671

(P2003-221671A)

(43)公開日 平成15年8月8日(2003.8.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 23 C 16/02  
16/08  
16/34

識別記号

F I  
C 23 C 16/02  
16/08  
16/34

テマコト<sup>®</sup>(参考)  
4 K 0 3 0

(21)出願番号 特願2002-20900(P2002-20900)  
(22)出願日 平成14年1月30日(2002.1.30)

(71)出願人 000219967  
東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂五丁目3番6号  
(72)発明者 村上 誠志  
東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放  
送センター 東京エレクトロン株式会社内  
(72)発明者 横井 裕明  
東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放  
送センター 東京エレクトロン株式会社内  
(74)代理人 100099944  
弁理士 高山 宏志

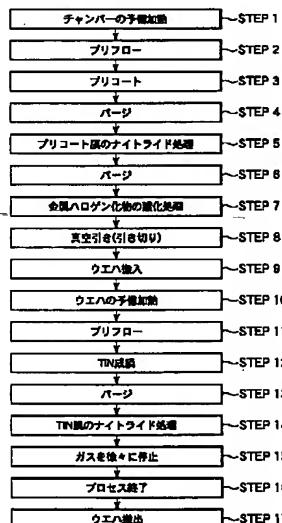
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガス処理方法

(57)【要約】

【課題】 メタルコンタミネーションを低減することができるガス処理方法を提供すること。

【解決手段】 被処理基板を収容するためのチャンバー内に被処理基板が存在しない状態でハロゲン元素を含むガスを供給して、チャンバー内壁およびチャンバー内部材の表面に金属膜をプリコートする工程(STEP 3)と、次いで、チャンバー内に酸素を含有するガスを導入し、チャンバー内に存在する金属ハロゲン化物を酸化させる工程(STEP 7)と、次いで、チャンバー内に被処理基板を搬入し、ハロゲン元素を含むガスを供給して被処理体上に薄膜を形成する工程(STEP 12)とを具備する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被処理基板が収容されたチャンバー内にハロゲン元素を含むガスを供給して被処理基板にガス処理を施す工程と、

前記チャンバー内に被処理基板が存在していない状態で、前記チャンバー内に酸素を含有するガスを導入し、チャンバー内に存在する金属ハロゲン化物を酸化させる工程とを具備することを特徴とするガス処理方法。

【請求項2】 前記ガス処理を施す工程は、被処理基板を加熱しつつガス処理を施すことを特徴とする請求項1に記載のガス処理方法。

【請求項3】 前記ガス処理を施す工程は、処理ガスをプラズマ化して被処理基板を処理することを特徴とする請求項1または請求項2に記載のガス処理方法。

【請求項4】 前記ガス処理は、成膜処理であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のガス処理方法。

【請求項5】 前記成膜処理は、Ti, TiNまたはWを成膜することを特徴とする請求項4に記載のガス処理方法。

【請求項6】 被処理基板を収容するためのチャンバー内に被処理基板が存在しない状態でハロゲン元素を含むガスを供給して、チャンバー内壁およびチャンバー内部材の表面に所定の膜をプリコートする工程と、

次いで、前記チャンバー内に酸素を含有するガスを導入し、チャンバー内に存在する金属ハロゲン化物を酸化させる工程と、

次いで、前記チャンバー内に被処理基板を搬入し、前記ハロゲン元素を含むガスを供給して被処理基板上に薄膜を形成する工程とを具備することを特徴とするガス処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウエハ等の被処理基板にハロゲンガスを含む処理ガスを供給して成膜処理等のガス処理を施すガス処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの製造工程においては、被処理基板である半導体ウエハ（以下、単にウエハと記す）に成膜処理、エッチング処理等の種々のガス処理が施される。このようなガス処理は、ウエハをチャンバー内に収容し、チャンバー内を減圧しつつC, F等のハロゲンを含む処理ガスを供給することにより行われる。例えばTi, TiN, W等のCVD成膜処理では、ウエハを例えば700°C程度まで加熱し、必要に応じて処理ガスをプラズマ化し、所定の減圧下で成膜ガスとしてのハロゲン含有ガスと還元ガス等をチャンバー内に導入して成膜処理が行われる。また、このような成膜処理においては、チャンバー内へのウエハ搬入に先だって、同様のハロゲン含有ガス等をチャンバー内に導入してチャン

バー内壁およびチャンバー内部材に成膜物質と同様の物質をプリコートするプリコート処理が行われる。

【0003】ところが、このようなハロゲン含有ガスを用いたガス処理では、チャンバーの内壁やチャンバー内に設けられたシャワーヘッド等の部材を構成するAl合金（例えばJIS A 5052）やステンレス鋼の構成成分であるAl, Fe, Cu等がガス処理により副産するHClやHF等のハロゲン化水素と反応し、これらの金属ハロゲン化物が生成する。そして、このような金属ハロゲン化物は減圧に保持されたチャンバー内では容易に気化し、チャンバー内に拡散することによりチャンバー内でパーティクルとなり、ウエハ上でメタルコンタミネーションとなってしまうという問題がある。

【0004】このようなメタルコンタミネーションはウエハのコンタクトホール底部に形成されたSi拡散層に混入してSi中を容易に拡散し、耐電圧やオーミック性等のトランジスタ特性を劣化させるおそれがある。

【0005】近時、ウエハ上に形成されるパターンの微細化が進んでおり、従来は約0.25μmであったコンタクトホールは約0.15~0.13μmまで微細化され、150nm程度であったSi拡散層も100~80nmまで微細化されている。このようにSi拡散層の深さが浅い接合（シャロージャンクション）が使用されるにつれて、上述したメタルコンタミネーションによるトランジスタ特性の劣化が顕著になってきており、メタルコンタミネーションの低減化の要求が益々強くなっている。このようなメタルコンタミネーションの低減化は、特に、CVDによるメタル成膜において極めて重要である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、メタルコンタミネーションを低減することができるガス処理方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには、被処理基板が収容されたチャンバー内にハロゲン元素を含むガスを供給して被処理基板にガス処理を施す工程と、前記チャンバー内に被処理基板が存在していない状態で、前記チャンバー内に酸素を含有するガスを導入し、チャンバー内に存在する金属ハロゲン化物を酸化させる工程とを具備することを特徴とするガス処理方法を提供する。

【0008】この場合に、ガス処理を施す工程は、被処理基板を加熱しつつ行うか、および/または、処理ガスをプラズマ化して行うことができる。また、本発明のガス処理は、成膜処理に適用するが好適であり、このような成膜処理としてはTi, TiNおよびWの成膜を挙げることができる。

【0009】また、本発明は、被処理基板を収容するた

めのチャンバー内に被処理基板が存在しない状態でハログン元素を含むガスを供給して、チャンバー内壁およびチャンバー内部材の表面に所定の膜をプリコートする工程と、次いで、前記チャンバー内に酸素を含有するガスを導入し、チャンバー内に存在する金属ハログン化物を酸化させる工程と、次いで、前記チャンバー内に被処理基板を搬入し、前記ハログン元素を含むガスを供給して被処理基板上に薄膜を形成する工程とを具備することを特徴とするガス処理方法を提供する。

【0010】本発明によれば、チャンバー内に被処理基板が存在していない状態で、チャンバー内に酸素を含有するガスを導入し、チャンバー内に存在する金属ハログン化物を酸化させて金属酸化物とするので、その後に被処理基板に対して成膜処理等のガス処理を施す際に、チャンバー内の気化しやすい金属ハログン化物を少ない状態とすことができ、チャンバー内のパーティクルひいては被処理基板上のメタルコンタミネーションを低減することができる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について具体的に説明する。図1は本発明の方法の一実施形態であるTiN成膜処理を実施するTiN成膜装置が搭載されたマルチチャンバータイプの成膜システムを示す概略構成図である。

【0012】図1に示すように、この成膜システム100は、CVDによりTi膜を成膜する2つのTi成膜装置1、2、およびCVDによりTiN膜を成膜する2つのTiN成膜装置3、4の合計4つの成膜装置を有しており、これら成膜装置1、2、3、4は、六角形をなすウエハ搬送室5の4つの辺にそれぞれ対応して設けられている。また、ウエハ搬送室5の他の2つの辺にはそれぞれロードロック室6、7が設けられている。これらロードロック室6、7のウエハ搬送室5と反対側にはウエハ搬入出室8が設けられており、ウエハ搬入出室8のロードロック室6、7と反対側にはウエハWを収容可能な3つのフープ(FOUP)Fを取り付けるポート9、10、11が設けられている。なお、Ti成膜装置1と2、およびTiN成膜装置3と4は、それぞれ同じ構造を有している。

【0013】Ti成膜装置1、2およびTiN成膜装置3、4およびロードロック室6、7は、同図に示すように、ウエハ搬送室5の各辺にゲートバルブGを介して接続され、これらは各ゲートバルブGを開放することによりウエハ搬送室5と連通され、各ゲートバルブGを閉じることによりウエハ搬送室5から遮断される。また、ロードロック室6、7のウエハ搬入出室8に接続される部分にもゲートバルブGが設けられており、ロードロック室6、7は、ゲートバルブGを開放することによりウエハ搬入出室8に連通され、これらを閉じることによりウエハ搬入出室8から遮断される。

【0014】ウエハ搬送室5内には、Ti成膜装置1、2、TiN成膜装置3、4、およびロードロック室6、7に対して、被処理体であるウエハWの搬入出を行うウエハ搬送装置12が設けられている。このウエハ搬送装置12は、ウエハ搬送室5の略中央に配設されており、回転および伸縮可能な回転・伸縮部13の先端にウエハWを保持する2つのブレード14a、14bを有しており、これら2つのブレード14a、14bは互いに反対方向を向くように回転・伸縮部13に取り付けられている。なお、このウエハ搬送室5内は所定の真空度に保持されるようになっている。

【0015】ウエハ搬入出室8の天井部にはHEPAフィルタ(図示せず)が設けられており、このHEPAフィルタを通過した清浄な空気がウエハ搬入出室8内にダウンフロー状態で供給され、大気圧の清浄空気雰囲気でウエハWの搬入出が行われるようになっている。ウエハ搬入出室8のフープF取り付け用の3つのポート9、10、11にはそれぞれシャッター(図示せず)が設けられており、これらポート9、10、11にウエハWを収容したまたは空のフープが直接取り付けられ、取り付けられた際にシャッターが外れて外気の侵入を防止しつつウエハ搬入出室8と連通するようになっている。また、ウエハ搬入出室8の側面にはアライメントチャンバー15が設けられており、そこでウエハWのアライメントが行われる。

【0016】ウエハ搬入出室8内には、フープFに対するウエハWの搬入出およびロードロック室6、7に対するウエハWの搬入出を行うウエハ搬送装置16が設けられている。このウエハ搬送装置16は、多関節アーム構造を有しており、フープFの配列方向に沿ってレール18上を走行可能となっており、その先端のハンド17上にウエハWを載せてその搬送を行う。

【0017】このような成膜システム100においては、まず、大気圧の清浄空気雰囲気で保持されたウエハ搬入出室8内のウエハ搬送装置16により、いずれかのフープFからウエハWを一枚取り出してアライメントチャンバー15に搬入し、ウエハWの位置合わせを行う。次いで、ウエハWをロードロック室6、7のいずれかに搬入し、そのロードロック室内を真空引きした後、ウエハ搬送室5内のウエハ搬送装置12によりそのロードロック室内のウエハWを取り出し、ウエハWをTi成膜装置1または2に装入してTi膜の成膜を行い、Ti成膜後のウエハWを引き続きTiN成膜装置3または4に装入してTiN膜の成膜を行う。その後成膜後のウエハWをウエハ搬送装置12によりロードロック室6、7のいずれかに搬入し、その中を大気圧に戻した後、ウエハ搬入出室8内のウエハ搬送装置16によりロードロック室内のウエハWを取り出し、フープFのいずれかに収容される。このような動作を1ロットのウエハWに対して行い、1セットの処理が終了する。このような成膜処理に

より、図2に示すように、層間絶縁膜21に形成された、不純物拡散領域20aに達するコンタクトホール22内にコンタクト層としてのTi膜23およびバリア層としてのTiN膜24が形成される。その後、他の装置により、A1やW等の成膜を行い、コンタクトホール22の埋め込みと配線層の形成を行う。

【0018】次に、TiN成膜装置3について説明する。なお、上述したようにTiN成膜装置4もTiN成膜装置3と全く同一の構成を有する。図3は、本発明に係るCVD成膜方法を実施するTiN成膜装置を示す断面図である。このTiN成膜装置3は、アルミニウムからなり、気密に構成された略円筒状のチャンバー31を有している。チャンバー31はA1またはスレンレス鋼で構成されており、チャンバー31の中には、被処理基板であるウエハWを水平に支持するためのサセプタ32がその中央下部に設けられた円筒状の支持部材33により支持された状態で配置されている。サセプタ32の外縁部にはウエハWをガイドするためのガイドリング34が設けられている。また、サセプタ32にはヒーター35が埋め込まれており、このヒーター35はヒーター電源36から給電されることにより被処理基板であるウエハWを所定の温度に加熱する。なお、サセプタ32はセラミックス例えばAlNで構成することができ、このようにサセプタ32をセラミックスとした場合には、セラミックスヒーターが構成される。

【0019】チャンバー31の天壁31aには、絶縁部材39を介してシャワーヘッド40が設けられている。このシャワーヘッド40は、いずれもアルミニウムからなる、上段プロック体40a、中段プロック体40b、下段プロック体40cで構成されている。そして、下段プロック体40cにはガスを吐出する吐出孔47と48とが交互に形成されている。上段プロック体40aの上面には、第1のガス導入口41と、第2のガス導入口42とが形成されている。上段プロック体40aの中では、第1のガス導入口41から多数のガス通路43が分岐している。中段プロック体40bにはガス通路45が形成されており、上記ガス通路43が水平に延びる連通路43aを介してこれらガス通路45に連通している。さらにこのガス通路45が下段プロック体40cの吐出孔47に連通している。また、上段プロック体40aの中では、第2のガス導入口42から多数のガス通路44が分岐している。中段プロック体40bにはガス通路46が形成されており、上記ガス通路44がこれらガス通路46に連通している。さらにこのガス通路46が中段プロック体40b内に水平に延びる連通路46aに接続されており、この連通路46aが下段プロック体40cの多数の吐出孔48に連通している。そして、上記第1および第2のガス導入口41、42は、ガス供給機構50のガスラインに接続されている。

【0020】ガス供給機構50は、クリーニングガスで

あるC1F3ガスを供給するC1F3ガス供給源51、Ti含有ガスであるTiCl4ガスを供給するTiCl4ガス供給源52、N2ガスを供給する第1のN2ガス供給源53および第2のN2ガス供給源55、NH3ガスを供給するNH3ガス供給源54、O2ガスを供給するO2ガス供給源56を有している。そして、C1F3ガス供給源51にはC1F3ガス供給ライン57が、TiCl4ガス供給源52にはTiCl4ガス供給ライン58が、第1のN2ガス供給源53には第1のN2ガス供給ライン59が、NH3ガス供給源54にはNH3ガス供給ライン60が、第2のN2ガス供給源55には第2のN2ガス供給ライン60aが、O2ガス供給源56には酸素含有ガス供給ライン60bが、それぞれ接続されている。そして、各ガス供給ラインにはマスフローコントローラ62およびマスフローコントローラ62を挟んで2つのバルブ61が設けられている。前記第1のガス導入口41にはTiCl4ガス供給源52から延びるTiCl4ガス供給ライン58が接続されており、このTiCl4ガス供給ライン58にはC1F3ガス供給源51から延びるC1F3ガス供給ライン57および第1のN2ガス供給源53から延びる第1のN2ガス供給ライン59が接続されている。また、前記第2のガス導入口42にはNH3ガス供給源54から延びるNH3ガス供給ライン60が接続されており、このNH3ガス供給ライン60には第2のN2ガス供給源55から延びる第2のN2ガス供給ライン60a、O2ガス供給源56から延びる酸素含有ガス供給ライン60bが接続されている。したがって、プロセス時には、TiCl4ガス供給源52からのTiCl4ガスが第1のN2ガス供給源53からのN2ガスとともにTiCl4ガス供給ライン58を介してシャワーヘッド40の第1のガス導入口41からシャワーヘッド40内に至り、ガス通路43、45を経て吐出孔47からチャンバー31内へ吐出される一方、NH3ガス供給源54からのNH3ガスが第2のN2ガス供給源55からのN2ガスとともにNH3ガス供給ガスライン60を介してシャワーヘッド40の第2のガス導入口42からシャワーヘッド40内に至り、ガス通路44、46を経て吐出孔48からチャンバー31内へ吐出される。すなわち、シャワーヘッド40は、TiCl4ガスとNH3ガスとが全く独立してチャンバー31内に供給されるマトリックスタイプとなっており、これらは吐出後に混合され反応が生じる。

【0021】シャワーヘッド40には、整合器63を介して高周波電源64が接続されており、必要に応じてこの高周波電源64からシャワーヘッド40に高周波電力が供給されるようになっている。通常はこの高周波電源64は必要ないが、成膜反応の反応性を高めたい場合には、高周波電源64から高周波電力を供給することにより、シャワーヘッド40を介してチャンバー31内に供給されたガスをプラズマ化して成膜することも可能である。

る。

【0022】チャンバー31の底壁31bの中央部には円形の穴65が形成されており、底壁31bにはこの穴65を覆うように下方に向けて突出する排気室66が設けられている。排気室66の側面には排気管が67が接続されており、この排気管67には排気装置68が接続されている。そしてこの排気装置68を作動させることによりチャンバー31内を所定の真空度まで減圧することが可能となっている。

【0023】サセプタ32には、ウエハWを支持して昇降させるための3本（2本のみ図示）のウエハ支持ピン69がサセプタ32の表面に対して突没可能に設けられ、これらウエハ支持ピン69は支持板70に固定されている。そして、ウエハ支持ピン69は、エアシリング等の駆動機構71により支持板70を介して昇降される。

【0024】チャンバー31の側壁には、ウエハ搬送室5との間でウエハWの搬入出を行なうための搬入出口72と、この搬入出口72を開閉するゲートバルブ73とが設けられている。

【0025】次に、このようなTiN成膜装置3によりTiN膜を成膜するプロセスについて図4のフローチャートを参照しながら説明する。まず、チャンバー31内にウエハWが存在しない状態で、排気装置68によりチャンバー31内を引き切り状態とし、第1および第2のN<sub>2</sub>ガス供給源53および55からN<sub>2</sub>ガスをシャワーヘッド40を介してチャンバー31内に導入しつつ、ヒーター35によりチャンバー31内を予備加熱する（STEP1）。温度が安定した時点で、第1のN<sub>2</sub>ガス供給源53、NH<sub>3</sub>ガス供給源54およびTiC<sub>14</sub>ガス供給源52からそれぞれN<sub>2</sub>ガス、NH<sub>3</sub>ガスおよびTiC<sub>14</sub>ガスをシャワーヘッド40を介して所定流量で導入し、チャンバー内圧力を所定値に維持しつつリフローを行う（STEP2）。そして、ガス流量および圧力を同じに保ったまま、ヒーター35による加熱によりチャンバー31内壁およびシャワーヘッド40等のチャンバー内部材にTiN膜をプリコートする（STEP3）。

【0026】プリコート処理が終了後、NH<sub>3</sub>ガスおよびTiC<sub>14</sub>ガスを停止し、第1および第2のN<sub>2</sub>ガス供給源53および55からN<sub>2</sub>ガスをバージガスとしてチャンバー31内に供給してチャンバー31内のバージを行い（STEP4）。その後、N<sub>2</sub>ガスおよびNH<sub>3</sub>ガスを流し、成膜したTiN薄膜の表面のナイトライド処理を行う（STEP5）。この際のN<sub>2</sub>ガスの供給は、第1および第2のN<sub>2</sub>ガス供給源53および55のいずれかから供給してもよいし、これらの両方から供給してもよい。なお、このナイトライド処理は、必要に応じて行われる。

【0027】ナイトライド処理が終了後、NH<sub>3</sub>ガスを

停止し、N<sub>2</sub>ガスをバージガスとしてチャンバー31内に供給してチャンバー31内のバージを行い（STEP6）、その後、チャンバー31内にO<sub>2</sub>ガス供給源56からO<sub>2</sub>ガスを供給し、第1および第2のN<sub>2</sub>ガス供給源53および55からN<sub>2</sub>ガスを供給して、ヒーター35の加熱により、チャンバー31の内壁上に生成している金属ハロゲン化合物を酸化させる処理を行う（STEP7）。この際のO<sub>2</sub>ガス流量は0.1～10L/minの範囲が好ましく、N<sub>2</sub>ガスの流量は合計で0.1～10L/minの範囲が好ましい。また、O<sub>2</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスの流量比O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>は、1～10の範囲であることが好ましい。さらに、チャンバー内圧力は10～1000Paの範囲、サセプタ温度は200～700°Cの範囲、処理時間は10秒間～10分間の範囲が好ましい。【0028】その後、排気装置68によりチャンバー31内を急激に真空排気して引き切り状態とし（STEP8）、ゲートバルブ73を開いて、真空状態のウエハ搬送室5からウエハ搬送装置12により搬入出口72を介してウエハWをチャンバー31内に搬入する（STEP9）。そして、チャンバー31内にN<sub>2</sub>ガスを供給してウエハWを予備加熱する（STEP10）。温度が安定した時点で、N<sub>2</sub>ガス、NH<sub>3</sub>ガスおよびTiC<sub>14</sub>ガスをシャワーヘッド40を介して所定流量で導入し、チャンバー内圧力を所定値に維持しつつリフローを行う（STEP11）。そして、ガス流量および圧力を同じに保ったまま、ヒーター35によるウエハWの加熱によりウエハWにTiN膜を成膜する（STEP12）。この成膜工程においては5～100nmの範囲のTiN膜が成膜される。膜厚は成膜時間に比例するから、成膜時間は所望の膜厚に応じて適宜設定される。つまり成膜の際の膜厚は、上記5～100nmの範囲において成膜時間で調整することができる。例えば、膜厚を20nmにする場合には35秒間実施される。この際の基板の加熱温度は400～700°C程度、好ましくは600°C程度である。この成膜の際には、必ずしも高周波電源64から高周波電力を供給してガスをプラズマ化する必要はないが、反応性を高めるために高周波電力によりガスをプラズマ化してもよい。この場合に、450kHz～60MHz、好ましくは450kHz～13.56MHzの周波数で、200～1000W、好ましくは200～500Wの高周波電力を供給する。このようにプラズマを形成する場合には、ガスの反応性が高いでウエハWの温度は300～700°C、好ましくは400～600°C程度である。

【0029】成膜工程終了後、NH<sub>3</sub>ガスおよびTiC<sub>14</sub>ガスを停止し、N<sub>2</sub>ガス供給源53、55からN<sub>2</sub>ガスをバージガスとして好ましくはそれぞれ1～10L/minの流量で流して、チャンバー31内のバージを行い（STEP13）、その後、N<sub>2</sub>ガスおよびNH<sub>3</sub>ガスを流し、ウエハWに成膜したTiN薄膜の表面のナ

イトライド処理を行う(STEP 14)。この際のN<sub>2</sub>ガスの供給は、第1および第2のN<sub>2</sub>ガス供給源53および55のいずれかから供給してもよいし、これらの両方から供給してもよい。なお、このナイトライド処理は、必要に応じて行われる。

【0030】所定時間経過後、N<sub>2</sub>ガスおよびNH<sub>3</sub>ガスを徐々に停止し(STEP 15)、これらのガスの供給が完全に停止された時点で成膜プロセスを終了する(STEP 16)。

【0031】その後、ゲートバルブ73を開いてウエハ搬送装置12のブレード14aまたは14bをチャンバー31内に挿入し、ウエハWをブレード14aまたは14b上に載せ、ウエハ搬送室5へ搬出する(STEP 17)。

【0032】このようにして所定枚数、例えば25枚成膜後、チャンバー31内の温度を300°C程度に低下させて、C<sub>1</sub>F<sub>3</sub>ガス供給源51からC<sub>1</sub>F<sub>3</sub>ガスをチャンバー31内供給することによりクリーニング処理が行われ、引き続き次ロットのウエハの成膜処理に備えて、上記と同様に予備加熱、プリロー、プリコート、ハロゲン化金属を酸化させる処理等を実施する。

【0033】このような成膜処理においては、TiC<sub>1.4</sub>とNH<sub>3</sub>とを反応させてチャンバー31の内壁およびシャワーヘッド40等のチャンバー内部材にTiNのプリコート処理を行い、その後同様にTiC<sub>1.4</sub>とNH<sub>3</sub>とを反応させてウエハW上にTiN膜の成膜を行うが、このTiN生成反応の副生成物としてHClがチャンバー31内に生成する。従来のプロセスでは、このHClと、チャンバー31やシャワーヘッド40を構成するAl材やステンレス鋼材に含まれるAl、Cu、Fe等の金属元素とが反応してAlC<sub>1.3</sub>、CuCl<sub>2</sub>、FeC<sub>1.2</sub>、FeCl<sub>3</sub>等の金属塩化物が生成し、これらの物質がウエハWの成膜処理中に気化してチャンバー内に拡散することによりメタルコンタミネーションが多く発生していた。また、同様に、クリーニング時に金属フッ化物が生成してメタルコンタミネーションの原因となっていたとも考えられる。これに対して、本実施形態では、プリコート後、ウエハWをチャンバー31内に搬入する前に、チャンバー31内にO<sub>2</sub>ガスを供給して上記金属ハロゲン化物を酸化させ、より安定で蒸発しにくい金属酸化物とすることで、ウエハWの成膜プロセスにおいてチャンバー31内で気化して拡散する金属ハロゲン化物の量が低減し、これによりメタルコンタミネーションの量を低減することができる。

【0034】このような金属ハロゲン化物の酸化処理をプリコート時や成膜時に行うと成膜ガスであるTiC<sub>1.4</sub>が酸化されてTiO<sub>2</sub>が生成してしまい、クリーニング時に行うとC<sub>1</sub>F<sub>3</sub>からHClやHFが生成してしまうため、いずれも好ましくない。このため本実施形態では、プリコート時、成膜時およびクリーニング時を避け

てチャンバー31内にウエハWが存在しない状態でハロゲン化金属を酸化させる処理を行う。これにより、上記不都合を生じることなく、かつ、ウエハWに悪影響を及ぼすことがなくメタルコンタミネーションを低減することができる。なお、このようなプロセスを繰り返すとチャンバー31の内壁等に金属酸化物が蓄積するが、これは定期清掃時等に除去すればよい。

【0035】次に、本発明の効果を確認するために行なった実験の結果を示す。ここでは、上記STEP 1の予備加熱工程を、第1および第2のN<sub>2</sub>ガス供給源53および55からN<sub>2</sub>ガスを0.5L/minずつ流しながらセセプタ温度を680°Cにしてチャンバー31内の温度が安定するまで3600秒間を行い、次いで、第1のN<sub>2</sub>ガス供給源53、NH<sub>3</sub>ガス供給源54およびTiC<sub>1.4</sub>ガス供給源52からN<sub>2</sub>ガス、NH<sub>3</sub>ガスおよびTiC<sub>1.4</sub>ガスをそれぞれ0.05L/min、0.4L/minおよび0.045L/minの流量で導入し、チャンバー内圧力を40PaとしてSTEP 2のプリフローを10秒間を行い、次いでガス流量および圧力を同じに保ったまま、1080秒間STEP 3のプリコート処理を行なった。その後、10秒間STEP 4のバージ工程を行なった後、第1および第2のN<sub>2</sub>ガス供給源53および55からN<sub>2</sub>ガスを0.05L/minずつ流し、NH<sub>3</sub>ガス供給源54からNH<sub>3</sub>ガスを1L/min流し、圧力を466PaでSTEP 5のナイトライド処理を18秒間を行い、次いで10秒間STEP 6のバージ工程を行なった後、STEP 7の酸化処理工程を行なった。STEP 7の酸化処理工程は、第1および第2のN<sub>2</sub>ガス供給源53および55からN<sub>2</sub>ガスを0.45L/minずつ、O<sub>2</sub>ガス供給源56からO<sub>2</sub>ガスを0.05L/min流し、圧力を133Pa、セセプタ温度を680°Cにして120秒間行った。

【0036】その後、STEP 8の真空排気を合計30秒間行った後、STEP 9のウエハ搬入およびSTEP 10のウエハの予備加熱、および上記プリコートの際と同様のガス流量でSTEP 1のプリフローを10秒間行った後、STEP 12の成膜工程を行なった。成膜工程は、1枚につき3.5秒間で25枚連続して行った。この際のウエハ1枚毎のメタルコンタミネーションを把握するために、ウエハ上でのAlおよびCuの原子数をICP質量分析装置によりウエハ1枚毎に把握した。その結果を図5に示す。一方、比較のため、STEP 7の酸化処理工程を行わない以外は全く同様にした従来の標準的な方法にて25枚連続成膜した際の、ウエハ1枚毎のAlおよびCuの原子数を図6に示す。図5および図6に示すように、酸化処理工程を介在させることにより、メタルコンタミネーションの数が減少する傾向にあることが確認された。

【0037】なお、本発明は、上記実施の形態に限定されることなく種々変形可能である。例えば、上記実施の

形態では酸化処理工程の際に $O_2$ ガスを用いたがそれに限らず、 $NO_x$ 、 $N_2O$ 、 $O_3$ 等、金属ハロゲン化物を酸化可能な酸素を含有するガスであれば適用可能である。また、上記実施形態では、プリコート後、ウエハ搬入前に金属ハロゲン化物の酸化処理工程を行ったが、これに限らずチャンバー内にウエハが入っていない時であればよく、成膜処理の前後を問わない。さらに、上記実施形態ではTiN膜を成膜する場合について示したが、これに限らず、他の材料の成膜処理に適用することが可能であり、特にTiNの成膜と同様、一般的にハロゲン化ガスを用いるTi、Wの成膜に好適である。また、上記実施の形態ではハロゲン元素としてClを含むガスを用いる場合について示したが、F等の他のハロゲン元素を含むガスを用いる処理にも有効である。さらに、上記実施の形態ではCVD成膜処理について示したが、本発明は、エッチング処理やアッシング処理等の他のガス処理に適用することも可能である。さらにまた、被処理基板としては、半導体ウエハに限らず例えば液晶表示装置(LCD)用基板等の他のものであってもよく、また、基板上に他の層を形成したものであってもよい。

#### 【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、チャンバー内に被処理基板が存在していない状態で、チャンバー内に酸素を含有するガスを導入し、チャンバー内に存在する金属ハロゲン化物を酸化させて金属酸化物とするので、その後に被処理基板に対して成膜処理等のガス処理を施す際に、チャンバー内の気化しやすい金属ハロゲン化物を少ない状態とることができ、チャンバー内のパーティクルひいては被処理基板上のメタルコン

タミネーションを低減することができる。特に、成膜処理の場合には、このようにメタルコンタミネーションを低減することによりトランジスタ特性の劣化を抑制することができるといった大きな効果を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を実施するTiN成膜装置が搭載されたマルチチャンバータイプの成膜システムを示す概略構成図。

【図2】TiN膜をバリア層に用いた半導体装置のコンタクトホール部分を示す断面図。

【図3】本発明のガス処理方法の一実施形態であるCVD成膜方法を実施するTiN成膜装置を示す断面図。

【図4】本発明のガス処理方法の一実施形態であるCVD成膜方法の工程を説明するためのフローチャート。

【図5】本発明の方法に従ってTiN膜を25枚連続成膜した際の各ウエハ上のA1およびCuの原子数を示すグラフ。

【図6】従来の方法に従ってTiN膜を25枚連続成膜した際の各ウエハ上のA1およびCuの原子数を示すグラフ。

#### 【符号の説明】

3、4……TiN成膜装置

31……チャンバー

32……セブタ

35……ヒーター

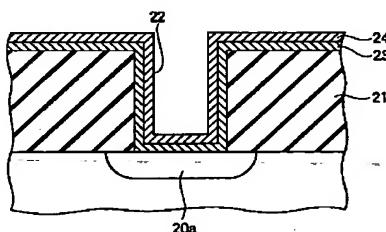
40……シャワーヘッド

50……ガス供給機構

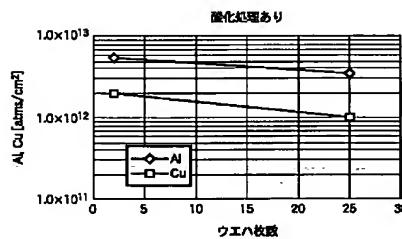
56…… $O_2$ ガス供給源

W……半導体ウエハ

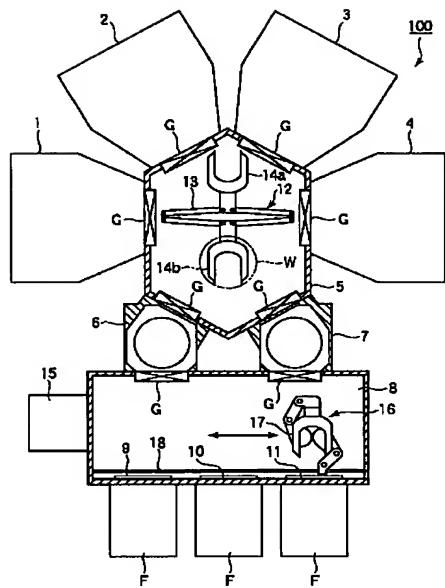
【図2】



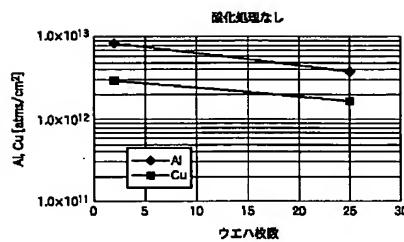
【図5】



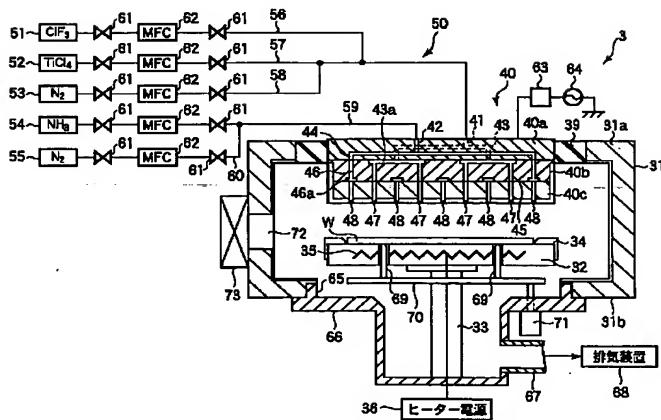
[図1]



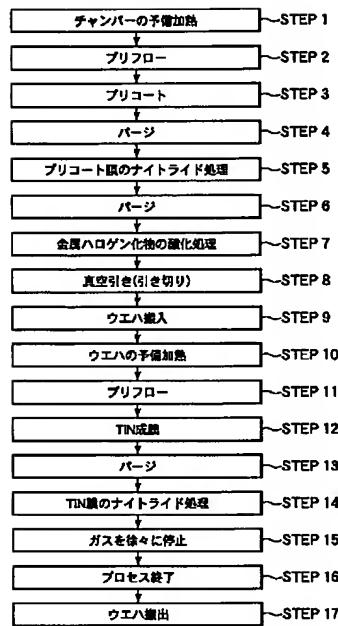
【図6】



【四】



【図4】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K030 AA03 AA13 BA18 BA20 BA38  
CA04 CA12 DA02 DA06 FA01  
FA10